

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-263951

(43)Date of publication of application : 27.12.1985

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

---

(21)Application number : 59-119958

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 13.06.1984

(72)Inventor : KATAGIRI JUNICHI  
NISHIKAWA AKIO  
KAWANISHI TSUNEAKI  
SHIMIZU RYUICHI

---

## (54) PRESSURE FIXING TYPE TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a picture image having superior resistance to polyvinyl chloride and to improve fixing characteristics, charging characteristics, fluidity, and offsetting characteristics by mixing polyester resin or maleic resin, etc. having a specified softening point with epoxy resin and a styrene/butadiene copolymer.

CONSTITUTION: The toner comprises a mixture obtd. by compounding at least one kind among polyester resin, maleic resin, ketone resin, polyamide resin, cumarone-indene resin, petroleum resin, xylene resin, phenol resin, rosin modified resin, alkyd resin, vinyl resin, cellulosic plastics, isoprene resin, etc. having  $\leq 160^{\circ}$  C softening point with a mixture of epoxy resin and styrene/butadiene copolymer. Suitable styrene/butadiene copolymer is crosslinked one. By using a toner prepd. by compounding such resins, a picture image having superior resistance to polyvinyl chloride is obtd. Moreover, the fixing characteristics, charging characteristics, and fluidity of the toner are superior, and generation of offsetting is inhibited.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-263951

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月27日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像用圧力定着型トナー

⑮ 特 願 昭59-119958

⑯ 出 願 昭59(1984)6月13日

⑰ 発 明 者	片 桐	純 一	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者	西 川	昭 夫	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 発 明 者	川 西	恒 明	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
⑳ 発 明 者	清 水	龍 一	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
㉑ 出 願 人	株式会社日立製作所		東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
㉒ 代 理 人	弁理士 高橋 明夫		外2名

明 細 書

発明の名称 静電荷像用圧力定着型トナー

特許請求の範囲

1. エポキシ樹脂とステレン・ブタジエン共重合体に軟化点が160℃以下のポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド樹脂、クマロン・インデン樹脂、石油系樹脂、キシレン系樹脂、フェノール樹脂、ロジン変性樹脂、アルキッド樹脂、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、イソブレン樹脂等より選ばれる1種又は2種以上を配合することを特徴とする静電荷像用圧力定着型トナー。

2. ステレン・ブタジエン共重合体がステレン・ブタジエン共重合体架橋物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電荷像用圧力定着型トナー。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は静電荷像用圧力定着型トナーに係り、熱と圧力の併用によつて定着する際に、紙などの

基体上への定着性が良好であり、定着ロールヘトナーが付着する現象(以下、オフセットと称す)がなく、貯蔵安定性、流動性に優れたトナーに関する。

〔発明の背景〕

一般に、トナー用に用いられるバインダー樹脂としては、ステレン系樹脂、エポキシ系樹脂あるいはポリエステル系樹脂などが多く使用されている。特にステレン系あるいはステレン・アクリル系樹脂は適度の粉砕性、優れた帯電特性や粉体の流動性をもつているため広く用いられている。しかし、このようなステレン系あるいはステレン・アクリル系樹脂を用いたトナーで紙などに像を形成した後、ポリ塩化ビニルシートに圧着して放置するとトナー像の一部あるいは全部が紙などから剥離してポリ塩化ビニルシートに移転する問題がある。これは、ポリ塩化ビニルシートに含まれているジオクチルフタレート等の可塑剤とステレン系樹脂とが相溶性が良いためである。

一方、エポキシ樹脂は上記のような可塑剤との

溶解度パラメータの値が異なることから相容しにくい性質を有しているため、エポキシ樹脂を用いたトナーでは、トナー像のポリ塩化ビニルシートへの転移現象が見られない。近年、コピー資料をポリ塩化ビニルシートにフイルして整理されることが多くなつたことから、このようなトナー像の転移のない性質（以下、耐塩ビ性と称す）が要求されるようになった。しかしながら、エポキシ樹脂を用いたトナーは樹脂の特性として吸湿性が大きく、トナーの帯電特性や流動性およびオフセットがおきやすい等の欠点がある。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、上記のような点に鑑み、耐塩ビ性に優れた画像を得ることが可能であり、同時に定着性が良好で、帯電特性や流動性に優れ、さらにオフセットのない静電荷像用圧力定着型トナーを提供することを目的とする。

#### 〔発明の概要〕

本発明はエポキシ樹脂とスチレン・ブタジエン共重合体からなる組成物に、軟化点が160℃以

下のポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド樹脂、クマロン・インデン樹脂、石油系樹脂、キシレン系樹脂、フェノール樹脂、ロジン変性樹脂、アルキッド樹脂、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、イソブレン樹脂等より選ばれる1種又は2種以上を配合することにより、オフセットを防止し、定着性や貯蔵安定性に優れ、耐塩ビ性にも優れた画像を提供するものである。

前記、エポキシ樹脂としては、ノボラック型、ビスフェノール型、水素添加ビスフェノール型、ハロゲン化エポキシ、多官能性エポキシ、各種変性エポキシ等より選ばれる1種又は2種以上を併用して用いることができる。

また、スチレン・ブタジエン共重合体としては、スチレンとブタジエンを触媒を用いて重合したもので、スチレン含有量が50%以上のものが望ましい。また、アルキルリチウム系触媒によるリビング重合したブロック共重合体を用いることもできる。エポキシ樹脂とスチレン・ブタジエン共重合体の配合割合は特に限定するものではないが、

スチレン・ブタジエン共重合体の量が増加するにつれ非オフセット現象がでてくるものの、定着性が悪くなる傾向にあることから、スチレン・ブタジエン共重合体の量は50重量%以下が望ましい。

上記、組成物に、軟化点が160℃以下のポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド樹脂、クマロン・インデン樹脂、石油系樹脂、キシレン系樹脂、フェノール樹脂、ロジン変性樹脂、アルキッド樹脂、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、イソブレン樹脂等より選ばれる1種又は2種以上をエポキシ樹脂に対して5～50重量%配合することにより、定着性が向上し、非オフセット現象の温度範囲が実用上問題がなく、貯蔵安定性にも優れたトナーを得ることができる。軟化点が160℃以上の樹脂では定着性が向上しない。

本発明のトナーは、上記の樹脂に着色剤、帯電制御剤の如き助剤、ワックス、充填剤を適宜配合しニーダ、コニーダ、ロールなどを用いて混練し、粉砕、分級することによつて製造することができる。

上記、着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、鉄黒、金属錯塩染料、クロム黄、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ベンガラ、アニリンレッド、紺青、群青、フタロシアニンブルーなど、帯電制御剤としてはベンジルジメチル・メキサテジルアンモニウムクロリド、テトラベンチルアンモニウムクロリド、デシル・トリメチルアンモニウムクロリド、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロリド、サフラニン、クリスタルバイオレット、アルコキシ化アミン、アンモニウムサルファイト、アンモニウムスルホネート、アルキルアミドなど、ワックス類としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ニチレン、酢酸ビニル共重合体、パラフィン、マイクロクリスタルワックス、水素添加ワックス、カルナバワックス、密ロウ、ポリオキシエチレン、天然ワックス、アミドワックス、シリコーン、フッ素樹脂、ポリオレフィン、ステアリン酸など、充填剤としては、コロイダルシリカ、疎水性シリカ、エロジール、ポリスルホン、熔融石英ガラス粉、タルク、クレイ、珪砂、ウオ

ラストナイトなど公知のものはすべて使用可能である。

# [ 発明の実施例 ]

以下、実施例をもつて具体的に説明する。

## 実施例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポコート 1007 (油化シエル社製) 38 重量部、ステレン・ブタジエン共重合体 S-226 (日本ゼオン社製) 30 重量部、ポリエステル樹脂、フアインデック M8500 (大日本インキ社製) 15 重量部、カーボンブラック  $\Phi$  44 (三菱化成社製) 10 重量部、オイルブラック BY (オリエント化学社製) 5 重量部、ビスコール 660P (三洋化成社製) 2 重量部を混合し、ニーダにより混練を行い、冷却後粉砕、分級を行なつて 5 ~ 25  $\mu$ m の粒度を有するトナーを得た。

得られたトナーとキャリアを混合して現像剤を作り通常の電子写真法により作像した静電荷像の現像に供し、次いで得られた画像を転写紙上に転写し、表面をテフロンで形成した定着ローラと表

面をシリコンゴムで形成した圧着ローラを用いて定着ローラの温度を種々変化させて圧接触させ、画像を融着させ定着した。次いで融着した画像が定着ローラの表面に転移してオフセット現象が生じるかどうかを調べるため、それぞれの定着操作を行つた後、画像を有しない転写紙を同様の条件で定着ローラに圧接触させ、転写紙上にトナーのオフセットにより発生するよごれを観察した。

その結果を表に示す。

表

実 施 例														比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3			
非オフセット値度 (℃)	100 ~200	100 ~200	100 ~150	110 ~200	100 ~170	90 ~150	100 ~150	110 ~180	100 ~180	100 ~140	無し	110 ~120	100 ~120			
— *1 定 着 性 (D/D <sub>0</sub> )	0.90	0.92	0.86	0.75	0.88	0.93	0.85	0.83	0.88	0.85	0.20	0.45	0.82			
*2 貯蔵安定性 50℃, 40%RH, 24h	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○	×			
*3 耐塩ど性 50℃, 72h	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△			

\*1 D: ナーアブ別値の濃度、D<sub>0</sub>: 初期濃度

\*2 ○: アブ別値無し、△: 一部アブ別値無し、×: アブ別値有

\*3 ○: 汚染無し、△: 一部汚染有、×: 汚染有

## 実施例 2 ~ 9

実施例 1 のポリエステル樹脂の代わりにマレイン酸樹脂、エステルガム M-100 (荒川化学社製) ケトン樹脂、ハイラック 111 (日立化成社製)、ポリアミド樹脂、トーマイド 394 (富士化成社製)、クマロン・インデン樹脂、V-120 (日鉄化学社製)、石油系樹脂、クイントン D-100 (日本ゼオン社製)、キシレン樹脂、リグノール R-70 (リグナイト社製)、フェノール樹脂、ヒタノール 1501 (日立化成社製)、ロジン変性樹脂、タマノール 135 (荒川化学社製)、を各々配合してトナーを作製し、試験を行つた。

## 比較例 1

ステレン・アクリル酸樹脂 (日立化成社製)、85 重量部、カーボンブラック  $\Phi$  44 (三菱化成社製) 10 重量部、オイルブラック BY (オリエント化学社製) 5 重量部を用いて実施例 1 と同様にしてトナーを作製し、試験を行つた。

## 比較例 2

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポコート 1007、63 重量部、ヒドロキシル基含有ステ

レン・アクリル酸共重合体、20重量部を用いた  
他は実施例1と同様にしてトナーを作製し、試験  
を行つた。

比較例3

比較例2のエポキシ樹脂の一部をエポコート  
1004(油化シェル社製)20重量部に変えて  
トナーを作製し、試験を行つた。

代理人 弁理士 高橋明夫

